

2014 年度 修士論文要旨

サリチリデンアミノエチルペンダント基を持つシクラム誘導体の二核ニッケル錯体及び二核オキシドバナジウム錯体の合成と性質

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 御厨研究室 栗山 太郎

1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン (シクラム) は、第一遷移金属イオンをその環内に取り込み単核錯体を形成することで知られている。過去に我々の研究室では、シクラム類配位子 $H_4tsaec = N,N',N'',N'''$ -テトラキス(サリチリデン)アミノエチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン、及びその置換誘導体を用いて、環の外側で金属イオンがキレート配位した二核金属錯体が合成され、その性質が報告されている。本研究ではこれらの配位子の新規ニッケル錯体及びオキシドバナジウム錯体の合成を行った。単離された金属錯体について元素分析、赤外吸収スペクトル、電子スペクトル、磁化率の温度依存性の測定を行った。本研究で合成、単離した錯体は次の 15 種の錯体である。 $[Ni_2(H_2tsaec)](ClO_4)_2$ (1), $[Ni_2(H_2tbsaec)](ClO_4)_2$ (2), $[Ni_2(tbsaec)]$ (3), $[Ni_2(H_2tcsaec)](ClO_4)_2$ (4), $[Ni_2(tcsaec)]$ (5), $[Ni_2(H_2tdbsaec)](ClO_4)_2$ (6), $[Ni_2(H_2tdcsaec)](ClO_4)_2$ (7), $[Ni_2(H_2tmtsaec)](ClO_4)_2$ (8), $[Ni_2(H_2tmsaec)](ClO_4)_2$ (9), $[(VO)_2tbsaec]$ (10), $[(VO)_2tdbsaec]$ (11), $[(VO)_2tcsaec]$ (12), $[(VO)_2tdcsaec]$ (13), $[(VO)_2tmtsaec]$ (14), $[(VO)_2tmsaec]$ (15)

ニッケル錯体の元素分析の結果は組成式と一致した。錯体 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9 の赤外吸収スペクトルでは、過塩素酸に由来するピークと、配位子のプロトン化に由来するピークが現れ、錯体 3, 5 に関してはそのようなピークが出現しなかった。拡散反射スペクトルの測定結果より、錯体 2, 4, 6, 7, 9 では、ニッケル二価の五配位三角両錐型構造と四配位平面型構造の両方に帰属される d-d 遷移の吸収帯が観測され、二核のニッケル(II)がそれぞれ違った配位構造を取るものと考えられる。錯体 1 では、ニッケル二価の四配位平面型構造に帰属される d-d 遷移のピークが現れ、錯体 8 では、ニッケル二価の五配位三角両錐型構造に帰属される d-d 遷移のピークを観測された。錯体 3, 5 に関しては、ニッケル二価の五配位四角錐型構造に帰属される d-d 遷移が観測された。錯体 3 の磁化率の温度依存性(4.5—300 K)は、二核のニッケル(II)がそれぞれ $S = 1$ のスピン量子数を取り、錯体 2 では、二核のニッケル(II)がそれぞれ $S = 0$ と $S = 1$ のスピン量子数の混合スピン状態が考えられる。錯体 5, 8 は、錯体 3 と同様な磁氣的性質を示し、錯体 4, 6, 7, 9 は、錯体 2 と同様な磁氣的性質を示した。総合的に判断して錯体 2, 4, 6, 7, 8, 9 が新規のニッケル錯体であると考えられる。

バナジウム錯体の元素分析の結果は組成式と一致した。赤外吸収スペクトルでは、オキシドバナジウムに由来するピークが 970 cm^{-1} 付近に現れ、バナジウムがオキシド酸素と結合していることが分った。また、拡散反射スペクトルでは、オキシドバナジウム四価の五配位四角錐型構造に帰属される d-d 遷移のピークが観測された。磁化率の温度依存性(4.5—300 K)では、二核のオキシドバナジウム(IV)がそれぞれ $S = 1/2$ のスピン量子数をとる常磁性であり、金属間の磁氣的相互作用がほとんどないことが分かった。バナジウム錯体はいずれも新規錯体である。